第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

搪瓷涂层700 ℃长期抗高温氧化和热腐蚀行为研究

米丰毅[1] 朱圣龙[2]

1. 钢铁研究总院科技运行部 北京 100081;
2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室 沈阳 110016

摘要: 研究了在钛铝金属间化合物上涂覆的一种20~40 μm厚的新型搪瓷涂层在700 ℃条件下1000 h高温氧化和硫酸盐+NaCl热腐蚀600 h的高温腐蚀行为。结果表明,搪瓷涂层具有很高的高温稳定性,在长时间的实验中有效地避免了基体的高温腐蚀,涂层未出现开裂或剥落。在涂层制备过程和高温腐蚀测试过程中,在涂层/基体界面发生了界面反应,形成了由α-Al_2O_3、TiO_2、Al_2SiO_5和Al_2TiO_5组成的薄氧化物层。

关键词: 搪瓷涂层 钛铝金属间化合物 高温氧化 热腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0254-05

Long-term High Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behavior of an Enamel Coating on γ-TiAl Intermetallics at 700 ℃

MI Fengyi[1], ZHU Shenglong[2]

1. Department of Science and Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

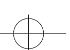
Abstract: A novel enamel coating of 20~40 μm thick was prepared on γ-TiAl intermetallics. Of which the air oxidation and (Na, K)$_2SO_4$+25%NaCl (mass fraction) deposits induced hot corrosion were studied in air at 700 ℃ for 1000 and 600 h respectively. It is revealed that the enamel coating was stable, and able to prevent the substrate from high temperature oxidation and hot corrosion during tests. Neither cracks nor spallation of enamel coatings was observed after tests. Interfacial reactions at the coating/substrate interface took place during the coating preparation and high temperature tests, thereby resulted in the formation of a thin oxide layer consisted of α-Al_2O_3, TiO_2, Al_2SiO_5 and Al_2TiO_5.

Key words: enamel coating, γ-TiAl, high temperature oxidation, hot corrosion

1 前言

钛铝金属间化合物具有很高的熔点和比强度,是先进燃气轮机涡轮叶片材料的有力竞争者之一。与高温合金类似,钛铝金属间化合物作为高温零件使用时也需要采用防护涂层。钛铝金属间化合物用传统防护涂层主要有热扩散涂层和TiAlCr涂层[1,2]。TiAlCr涂层虽然可以显著提高抗氧化性能,但长期服役期间,涂层/基体互扩散会引起涂层中的Al流失,进而不能维持表面Al_2O_3的生长。另外,TiAlCr

定稿日期: 2014-11-25
基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA03A512)资助
作者简介: 米丰毅,男,1984年生,博士,工程师
通讯作者: 朱圣龙,slzhu@imr.ac.cn,研究方向为高温腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.335



涂层在热腐蚀环境中表现不佳[3]。近年来，搪瓷涂层因其优异的抗高温氧化和热腐蚀性能引起了人们的极大兴趣，搪瓷涂层属于惰性氧化物涂层，具有极低的氧迁移速率，不仅可显著提高抗氧化性能，也能显著提高耐腐蚀性能[4~8]。

制备搪瓷涂层不需要昂贵的热喷涂和电子束物理气相沉积等设备，具有良好的经济性。搪瓷涂层的通用制备方法是先将原料烧制成搪瓷釉块，然后磨碎成细粉，喷涂到零件表面，最后进行高温搪烧，在零件表面形成涂层[9]。在喷涂釉粉之前，也可以将釉粉与磨加物混合后再喷涂。添加的磨加物可以是陶瓷，如$ZrSiO_4$[10]、Al_2O_3[11]、ZrO_2[12]，也可以是陶瓷加金属粉末[13]等。另一种比较少见的方法是采用水玻璃等作为玻璃相，与陶瓷[14]或与金属加陶瓷[15]混合后，喷涂到零件表面，再进行高温处理。采用这种方法制备搪瓷涂层，需对高温处理过程进行严格控制。此外，还应选择适当的添加物，以获得与基体匹配的热学和力学性能。例如，在硅酸钾 ($K_2O \cdot nSiO_2$)-Al_2O_3复合涂层的烧成过程中，Al_2O_3会与硅酸钾发生快速反应，形成$KAlSi_2O_6$，并导致玻璃流动性降低和多孔结构；在硅酸钾-Al_2O_3体系中加入SiO_2，可避免上述问题[14]。为了降低搪瓷涂层的剥落倾向，可以在施加搪瓷涂层前制备一个粘结层。粘结层的作用之一是它具有比基体更高的蠕变速率，有助于在加热和冷却过程中释放部分热应力。对于SiO_2-Al_2O_3系搪瓷，通常采用*M*CrAlY粘结层，因为*M*CrAlY粘结层能形成Al_2O_3膜，与该类搪瓷兼容性较好[16,17]。对某些零件进行适当的预处理，如机械表面纳米化，也可以提高搪瓷涂层的抗剥落性能，其原理与采用*M*CrAlY粘结层相似-降低应力和形成结合力更好的界面氧化膜[18]。

现有研究普遍只对搪瓷涂层的抗高温腐蚀性能进行了100 h左右的短期探索研究。考虑到先进燃气轮机对涡轮叶片的寿命要求较高，本文将对搪瓷涂层的1000 h抗氧化和600 h抗热腐蚀性能进行研究。

2 实验方法

基材选用钛铝金属间化合物γ-TiAl (Ti-48Al，原子分数)。材料经过线切割成20 mm×10 mm×3 mm的样品，用600号砂纸水磨、倒角及超声波清洗后备用。搪瓷釉的主要成分 (质量分数，%) 为：SiO_2 58.2，Al_2O_3 6.3，ZrO_2 5.3，ZnO 9.0，CaO 4.1。其制备过程是将矿物质原料充分混合，在1450 ℃熔融10 h后迅速水淬成搪瓷熔块料，而后磨制成搪瓷釉。将制好的搪瓷釉与20%$ZrSiO_4$在无水乙醇中球磨混合，然后通过喷枪在经过喷砂和丙酮清洗的试样表面形成一定厚度的搪瓷粉层，在100 ℃下烘干约1 h，在900 ℃空气中烧成处理30 min，形成大约20~40 μm厚的搪瓷涂层。

经称重和测量表面积后，将样品放在预先烧至恒重的刚玉坩埚中，在实验温度下的静止空气中氧化，间隔一定时间取出，空冷至室温，在精度为10^{-5} g的电子天平上称重 (包含剥落产物) 得到动力学曲线，然后放入炉中继续氧化。实验温度为700 ℃，氧化时间一共为1000 h。

采用涂盐法，选取75% (Na_2SO_4+K_2SO_4)+25% NaCl (质量分数) 为实验熔盐。用毛刷在预热的样品表面刷涂饱和混合盐溶液，形成厚度为2~3 mg/cm^{2}的盐膜。随后将样品随同坩埚放入指定温度的高温炉中，试样每隔一定的时间取出缓冷至室温，在沸水中洗去残留盐，烘干称重，得到动力学曲线。在实验过程中，试样每隔20 h重新涂盐以补充熔盐的消耗。实验温度为700 ℃，腐蚀时间一共为600 h。

采用X射线衍射 (XRD，X'Pert PRO，Cu K_α radiationat 40 kV) 对氧化或腐蚀后试样做表面相分析；试样用环氧树脂固封后磨截面，水磨到1000号砂纸后抛光，用扫描电子显微镜 (SEM，Inspect F 50) 以及能谱 (EDS，X-Max) 对试样显微形貌及成分进行分析。

3 结果与讨论

图1为γ-TiAl样品表面施加搪瓷涂层的原始显微形貌。涂层的黑色母体为搪瓷，浅色颗粒物为$ZrSiO_4$。从图中可以看出，搪瓷涂层均匀致密，且与基体结合紧密。在搪瓷涂层与基体之间形成了两个小于1 μm的薄层，靠近涂层侧的薄层颜色比搪瓷釉更深，靠近基体侧的薄层颜色比基体颜色浅。由于这两个薄层太薄，且位于涂层/基体界面，无法用能谱分析确定其化学成分，也无法用XRD分析确定其晶体结构。

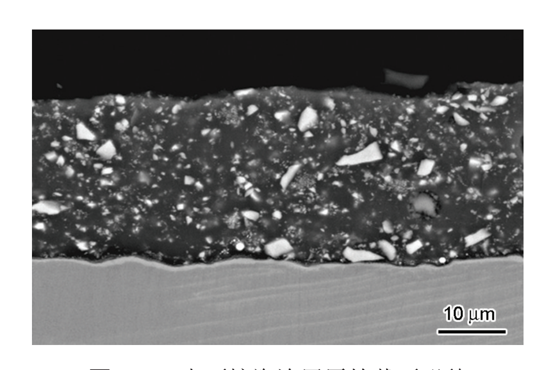


图1 TiAl表面搪瓷涂层原始截面形貌

Fig.1 Cross sectional microstructure of the as-received enamel coating on TiAl

图2为空白γ-TiAl试样及表面施加搪瓷涂层的γ-TiAl试样在700 ℃氧化1000 h的动力学曲线。空白试样出现较大的氧化增重，随着时间延长，氧化近似遵从直线规律而发生了失稳氧化，表现出较差的抗氧化性能。在整个实验过程，施加搪瓷涂层的样品仅仅发生微小的增重，显著降低了基体合金的氧化速率。搪瓷涂层可以对钛铝金属间化合物提供有效的高温防护，表现出优异的长期抗氧化能力。

XRD分析表明，γ-TiAl氧化后形成了TiO_2和Al_2O_3，这与已有研究一致。γ-TiAl通常形成由TiO_2和Al_2O_3组成的分层多孔的氧化膜，易于剥落。在氧化初期，首先形成的是多孔的TiO_2膜，因为γ-TiAl的Al含量低于Al_2O_3形成阈值67% (原子分数)。随着氧化膜下的Ti因形成TiO_2而被消耗，Al_2O_3也逐渐形成。但由于Al和Ti与O的亲和力相近，不会出现纯Al_2O_3层，只能出现Al_2O_3和TiO_2混合氧化物层。钛铝金属间化合物中的自扩散系数较低，靠近氧化膜附近的逐渐氧化，导致了Al_2O_3在混合氧化膜中的体积分数呈现周期性变化[8]。

从图3所示的氧化1000 h后的搪瓷涂层试样截面的背散射电子像可以看到，搪瓷涂层本身与制备态没有明显区别。此处仍可见在图1中已出现过的深色和浅色界面层。EDS分析表明，深色层的Al含量高于搪瓷釉，而浅色层的Ti高于基体。通过小心地磨去表面搪瓷涂层，制备了残留界面反应层的样品。对该样品进行XRD分析表明，界面层的成分很复杂，包括Ti_3Al、α-Al_2O_3、TiO_2、Al_2SiO_5和Al_2TiO_5。这说明在制备和氧化过程中，搪瓷涂层的氧与基体组元发生了界面反应，形成了氧化物。由于搪瓷涂层的氧扩散速率很低，经过1000 h氧化后，反应层仅为2 μm左右。Zheng等[19]用透射电镜分析了TiAlNb金属间化合物与搪瓷涂层之间的界面反应层，是一种混合氧化物，包括α-Al_2O_3、Al_2TiO_5、金红石TiO_2和NbO_2等。根据上述实验结果和分析，可以推断，深色的界面反应层主要为搪瓷与基体反应形成的各种氧化物，浅色的界面反应层为基体退化转变成的Ti_3Al相。

图4是表面涂Na_2SO_4+K_2SO_4+NaCl混合盐的带涂层及空白TiAl试样在700 ℃腐蚀动力学。在该腐蚀条件下，空白试样腐蚀非常严重，腐蚀60 h后试样腐蚀深度达到了0.5 mm以上。搪瓷涂层经600 h腐蚀试验测试后，增重仅为1 mg/cm^{2}左右。涂层没有发生剥落，对基体合金提供了长期有效的防护。

已有研究表明，在硫酸盐或硫酸盐+氯化钠混合盐热腐蚀环境中，TiAl表面形成Al_2O_3+TiO_2混合氧化物面层和TiS硫化物底层，腐蚀产物易于剥落；NaCl显著加速了热腐蚀[3]。本文得到的结果与已有研究一致。尽管大量的腐蚀产物已经剥落，合金表面依然残留较厚的腐蚀产物；基体中大量存在的腐蚀裂纹也清晰地表明合金遭受了严重的腐蚀。

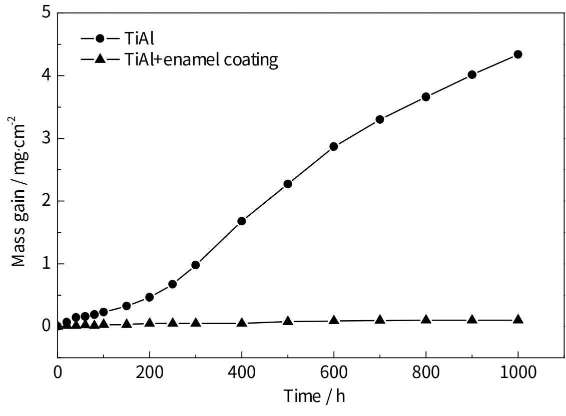


图2 空白及带搪瓷涂层TiAl试样在700 ℃的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics of TiAl with and without enamel coatings at 700 ℃

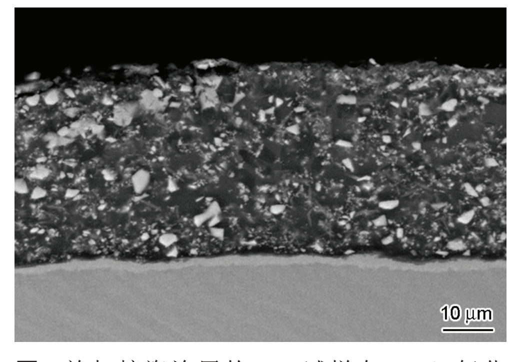


图3 施加搪瓷涂层的TiAl试样在700 ℃氧化1000 h后截面形貌

Fig.3 Cross sectional microstructure of enamel coating on TiAl after oxidation for 1000 h at 700 ℃

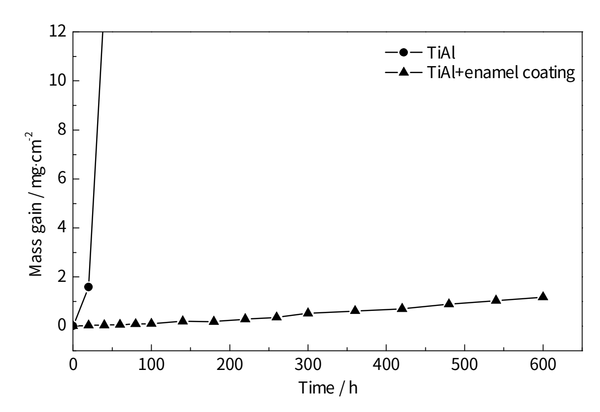
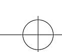


图4 空白及带搪瓷涂层TiAl试样的700 ℃热腐蚀动力学曲线

Fig.4 Hot corrosion kinetics of TiAl with and without enamel coatings at 700 ℃ coated by 75%(Na_2SO_4+K_2SO_4)+25%NaCl deposits



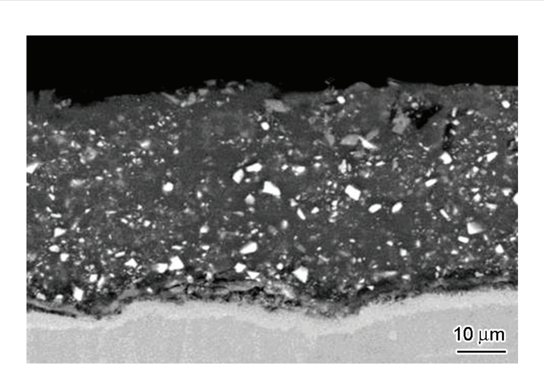


图5 施加搪瓷涂层的TiAl合金在700 ℃热腐蚀600 h后的截面形貌

Fig.5 Cross sectional microstructure of enamel coating on TiAl after hot corrosion for 600 h at 700 ℃

图5是带涂层样品在腐蚀600 h后的截面显微形貌。搪瓷涂层展现出优异的热腐蚀抗力，在600 h腐蚀后，涂层依然保持完整，除了表面及与基体界面处形成的少量反应产物外，本身没有发生明显的改变，显著提高了基体合金的长期热腐蚀抗力。与氧化1000 h样品相比，热腐蚀600 h样品的涂层/基体界面反应层要厚一倍左右，这说明在热腐蚀条件下，搪瓷涂层中的氧扩散速率要略快一些。与氧化试样分析相同，磨去表面搪瓷层，得到残余的界面反应层，然后进行XRD分析。结果表明，界面反应层为Ti_3Al、TiO_2、α-Al_2O_3、Al_2SiO_5和Al_2TiO_5等的混合物。EDS分析表明，浅色的界面反应层为基体退化转变成的Ti_3Al相。

从以上结果可以看出，TiAl合金氧化时形成的混合氧化膜不能对合金提供有效的防护，表现出较差的长期氧化行为。在Na_2SO_4+K_2SO_4+NaCl混合盐热腐蚀条件下，S和Cl的存在可以引起催化腐蚀进程，导致合金发生灾难性的腐蚀。而搪瓷涂层则展现出了优异的长期氧化及热腐蚀抗力，显著提高了基体的高温腐蚀性能。

搪瓷作为氧化物的复合体，在氧化和热腐蚀过程中本身不会继续被氧化，不存在类似金属类涂层的退化问题，因此可以长期保持较高的热化学稳定性。搪瓷涂层具有十分致密的结构，这种结构在保持较高热稳定性的同时可以显著地抑制外界环境中的腐蚀介质向基体中的扩散，搪瓷涂层的防护机制主要起到惰性氧化物的机械阻挡作用。同时，由于搪瓷涂层与基体钛合金相近的热膨胀系数，保证了二者间良好的相容性。因此，组织稳定、结构致密、结合力好的搪瓷涂层可以对钛合金及钛铝金属间化合物提供长期有效的高温腐蚀防护。

4 结论

在γ-TiAl试样上制备了搪瓷涂层。在搪瓷涂层制备过程中，涂层/基体界面出现了小于1 μm的界面反应层。在700 ℃的高温氧化和热腐蚀环境中，搪瓷涂层具有优异的长期保护性能，基体没有出现明显氧化，涂层也没有出现剥落。

在长期氧化 (1000 h) 和热腐蚀 (600 h) 测试过程中，涂层/基体界面反应层变厚。分析表明，界面反应层包括靠近涂层侧的混合氧化物层和靠近基体侧的基体退化层。混合氧化物层包括α-Al_2O_3、TiO_2、Al_2SiO_5和Al_2TiO_5，基体退化层为Ti_3Al相。

参考文献

[1] Xiang Z D, Rose S, Datta P K. Pack deposition of coherent aluminide coatings on γ-TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 161: 286

[2] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. Effect of a sputtered TiAlCr coating on the oxidation resistance of TiAl intermetallic compound [J]. Oxid. Met., 1997, 48: 511

[3] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. Effect of a sputtered TiAlCr coating on hot corrosion resistance of γ-TiAl [J]. Intermetallics, 1999, 7: 1271

[4] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. Synergistic corrosion behavior of coated Ti60 alloys with NaCl deposit in moist air at elevated temperature [J]. Corros. Sci., 2008, 50(1): 15

[5] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H. The oxidation behavior and mechanical performance of Ti60 alloy with enamel coating [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 190(2/3): 195

[6] Xiong Y M, Guan C H, Zhu S L, et al. Effect of enamel coating on oxidation and hot corrosion behaviors of Ti-24Al-14Nb-3V alloy [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2006, 15(5): 564

[7] Zheng D Y, Zhu S L, Wang F H. The influence of TiAlN and enamel coatings on the corrosion behavior of Ti6Al4V alloy in the presence of solid NaCl deposit and water vapor at 450 ℃ [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(12): 5859

[8] Xiong Y M, Zhu S L, Wang F H, et al. Effect of vitreous enamel coating on the oxidation behavior of Ti6Al4V and TiAl alloys at high temperatures [J]. J. Coat. Technol. Res., 2008, 5(1): 93

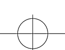
[9] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. Effect of Al_2O_3 and enamel coatings on 900 ℃ oxidation and hot corrosion behaviors of gamma-TiAl [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A276(1/2): 70

[10] 熊玉明, 朱圣龙, 王福会. 超细搪瓷涂层对Ti60合金氧化及力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2004, 40(7): 768

[11] Zheng D Y, Zhu S L, Wang F H. Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel-Al_2O_3 composite coating on K38G superalloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200(20/21): 5931

[12] Shen M L, Zhu S L, Xin L, et al. Hot corrosion behavior of a novel enamel-based thermal barrier coating [J]. Mater. Sci. Forum, 2010, 1944-1947: 654

[13] Chen M H, Shen M L, Zhu S L, et al. Preparation and thermal shock behavior at 1000 ℃ of a glass-alumina-NiCrAlY tri-com-



posite coating on K38G superalloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 2566

[14] Li W B, Zhu S L, Chen M H, et al. Development of an oxidation resistant glass-ceramic composite coating on Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 292: 583

[15] Wang C, Wang W, Zhu S L, et al. Oxidation inhibition of gamma-TiAl alloy at 900 ℃ by inorganic silicate composite coatings [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 284

[16] Xie D B, Wang F H. Oxidation and hot corrosion behavior of a composite coating system [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2003, 19(6): 567

[17] Xie D B, Xiong Y M, Wang F H. Effect of an enamel coating on the oxidation and hot corrosion behavior of an HVOF-sprayed - Co-Ni-Cr-Al-Y coating [J]. Oxid. Met., 2003, 59(5/6): 503

[18] Chen M H, Shen M L, Zhu S L, et al. Effect of sand blasting and glass matrix composite coating on oxidation resistance of a nickel-based superalloy at 1000 ℃ [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 331

[19] Zheng D Y, Xiong Y M, Zhu S L, et al. Solid Reactions between Enamel and O-phase Ti-Al-Nb Intermetallics at 800 ℃ [J]. Mater. Sci. Forum, 2008, 595-598: 233

